

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-149774

(P2001-149774A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\*(参考)

B 0 1 J 19/12

B 0 1 J 19/12

B 2 G 0 4 3

C 0 3 C 17/10

C 0 3 C 17/10

C 4 G 0 5 9

21/00

21/00

4 G 0 7 5

G 0 1 N 21/65

G 0 1 N 21/65

Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-342146

(22)出願日

平成11年12月1日(1999.12.1)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 山田 淳

福岡県粕屋郡新宮町桜山手2丁目16-1

(72)発明者 新留 康郎

福岡県福岡市東区箱崎5-4-12-1215

(72)発明者 堀 綾子

福岡県宗像郡福岡町光陽台4-21-5

(74)代理人 100110168

弁理士 宮本 晴祝

最終頁に続く

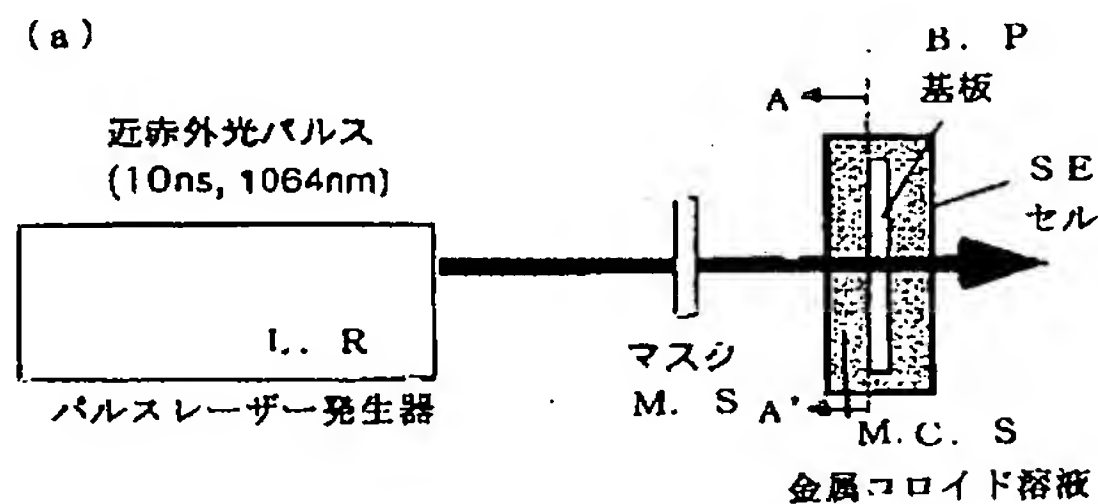
(54)【発明の名称】 金属微粒子の光固定化方法

(57)【要約】

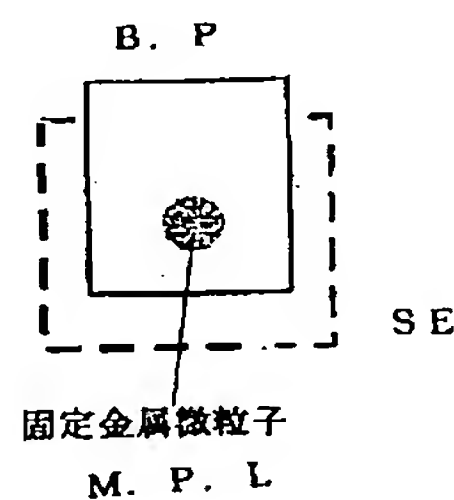
【目的】 溶剤による健康への問題、基板表面への特殊な前処理の不都合のない基板への金属微粒子の固着方法の提供

【構成】 金属微粒子のコロイド溶液中に被コーティング材料を浸漬し、紫外域～近赤外域で前記金属微粒子を励起するレーザー光を照射することにより金属微粒子を該被コーティング材料表面に固定する方法。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属微粒子のコロイド溶液中に被コーティング材料を浸漬し、前記金属微粒子を励起する紫外域から近赤外域のレーザー光を、前記溶液および被コーティング材料の表面に照射することにより金属微粒子を該被コーティング材料表面に固定する方法。

【請求項2】 金属微粒子のコロイド溶液は100nm未満1nm以上の金属微粒子表面に有機化合物であるコロイド安定化剤を結合し、有機溶媒中に分散したものであることを特徴とする請求項1に記載の金属微粒子を被コーティング材料表面に固定する方法。

【請求項3】 パルス幅5ns～10nsであり、かつパルスエネルギーが20mJ～400mJであることを特徴とする請求項1または2に記載の金属微粒子を被コーティング材料表面に固定する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物により金属微粒子表面を修飾した金属微粒子のコロイド溶液に被コーティング材料を浸漬して、金属微粒子を励起するレーザー光を照射することにより金属微粒子を該被コーティング材料表面に固定する方法に関する。

【0002】

【従来技術】被コーティング材料、例えば基板の表面に金微粒子を形成する従来方法として、1. 金微粒子を有機溶媒に分散させたコロイド溶液をキャストし乾燥させる方法、2. ガラス表面等に吸着させたポリカチオンやカチオン性分子膜の上に静電相互作用によって金微粒子を吸着させる方法、さらには3. 基板表面をチオール誘導体で修飾（処理）し、金-イオウ間の自発的な結合形成を利用して金微粒子を固定化させる方法などがあるが、1. の場合には、揮発する溶剤による健康への問題があり、更には、任意の形状に固定化させることが困難であり、2. および3. の場合には、基板表面を予め修飾剤で処理しておく必要である。4. また最近では金微粒子が負に帯電していることを利用して、電気泳動法により電極上に金微粒子を集積する方法も開発されているが、基板が導電性に限定される。

【0003】また、Au、Ag、Ptなど数十nm～数nmの貴金属微粒子、例えば金微粒子は、紫外域～近赤外域のレーザー光を吸収し、その結果、粒子の凝集と粒子の分裂（分散）の両現象があらわれることが知られている。

【0004】ところで、金属による表面加工は、種々の機能性部材の製造にも利用されている。例えば、テフロン多孔質電極はテフロン多孔膜を金属材料で処理することによって得られているし、表面増強ラマン（Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS）センサー基板は、基板表面に金属を島状に薄く真空蒸着することによって得られている。従って、金属による新しい表面加工

技術の開発は、新たな機能を持った部材の開発の面でも重要であることが認識されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記従来の金属微粒子の固着方法における、健康への問題や特殊な処理を予め基板表面にするという不都合がない金属微粒子の固着方法を提供することであり、更に、新しい機能性を持った部材が得られる金属微粒子の固着方法を提供することにある。前記課題を解決するのに、前記金属微粒子のコロイド溶液にレーザーを照射した時の現象を応用できないかとの考えに基づいて鋭意検討したところ、金属微粒子のコロイド溶液に金属による表面加工すべき材料を浸漬した状態で、前記コロイド溶液および前記加工すべき材料の表面を、紫外域～近赤外域のレーザー光を照射することにより、前記加工すべき材料の表面に金属微粒子を固定することができることを発見し、前記課題を解決したものである。更に、前記現象は基板を構成する材料に限定されことなく適用でき、透明基板としては、ガラスに限らずフッ素系高分子フィルムなどの非伝導性かつ不活性な基板に対しても適用可能であることも発見された。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属微粒子のコロイド溶液中に被コーティング材料を浸漬し、前記金属微粒子を励起するレーザー光を、前記溶液および被コーティング材料の表面に照射することにより金属微粒子を該被コーティング材料表面に固定する方法であり、好ましくは、金属微粒子のコロイド溶液は100nm未満1nm以上の金属微粒子表面に有機化合物であるコロイド安定化剤を結合し、有機溶媒中に分散したものであることを特徴とする前記金属微粒子を被コーティング材料表面に固定する方法であり、更に好ましくは、レーザー光が紫外域～近赤外域にあり、パルス幅5ns～10nsであり、かつパルスエネルギーが20mJ～400mJ〔20mJ～400mJ／パルス(pulse)〕であることを特徴とする前記金属微粒子を被コーティング材料表面に固定する方法である。本発明は、金属微粒子表面に有機化合物であるコロイド安定化剤を結合したコロイド溶液から、レーザー光照射により、前記基体表面への金属微粒子の析出および固着現象があることを発見することによって、前記課題を解決したのである。また、このようにして固着された金属微粒子のサイズは平均約10nm（おおむね30nm以下であり）であり、共鳴ラマンセンサーとしての機能性が改善されることが予想される。

【0007】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。A. 本発明で使用する金属微粒子のコロイド溶液とは、粒径1nm～100nmの、好ましくは50nm～5nmの金属微粒子表面を、レーザー光照射により前記金属

微粒子表面から分離する安定化剤で安定化したものである。このような材料を構成する、金属としては、Ag、Au、Cuなどのプラズモン励起の起こし易いものを好ましい材料として挙げることができる。安定化剤としては、有機溶媒に可溶化する硫黄原子含有有機化合物である、例えば、ドデカンチオールなどのチオール化合物や、オレイン酸などの脂肪酸などを挙げることができる。

B. 分散する溶媒としては、ヘキサンなどの脂肪族、シクロヘキサンなどの脂環式、ベンゼン、トルエンなどの芳香族等の炭化水素類などを挙げることができる。

【0008】C. レーザー光と金属微粒子コロイドの基板表面への金属微粒子固定現象。前記金属微粒子の基板表面への固定には、紫外域～近赤外域のレーザー光が利用でき、特にパルスレーザー光の利用は効率の良い方法である。パルスレーザー光としては、Nd:YAGレーザーの基本波(1064nm)、2倍波(532nm)、3倍波(355nm)、幅5ns～10ns、およびパルスエネルギー20mJ～400mJのものが、レーザー光による金属微粒子コロイドから基板表面への金属微粒子の固定に有用である。

【0009】D. 図1には、本発明の金属微粒子コロイドから基板表面への金属微粒子の析出・固定方法を原理的に説明するものである。パルスレーザー発生手段(L, R)からのパルスレーザーは、マスク(M, S)を介し、被コーティング基板、具体的にはガラス基板(B, P)が浸漬されている金属コロイド溶液に照射される。照射された前記基板表面に金属微粒子(M, P, L)が固定される。前記金属微粒子の固定の工程は、マスクを介することなく、レーザー光を所望の描画図形に従って操作することによっても実施できる。図2は、マスクに対応して固定された金微粒子(M, P, L)の走査電子顕微鏡写真(SEM像)である。白い丸形のものが析出・固定した金コロイドである。粒径の違いはレーザー光照射前の金微粒子の粒径分布にも依存するものと推測される。図3は、レーザー照射によるガラス表面に付着した金コロイドの吸収スペクトルであり、金微粒子のプラズモンバンドが540nm付近に観察されている。E. パルスレーザー発生手段としては、Nd:YAGレーザー(波長1064nm、532nm、355nm)、その他チタン:サファイヤレーザー、エキシマーレーザー等を使用できる。

【0010】前記金属コロイドからの金属微粒子の析出・固定の現象は、金属コロイドの光子吸収に伴う現象である。パルスレーザー光の照射によって光子を吸収した金微粒子は、急激な温度上昇を起こすことが知られている。その際に、安定化剤として微粒子表面にくっついてある安定化剤(保護剤)の一部が光で外れ、分散安定性が失われると考えられる。その結果、基体近傍に存在する不安定化された微粒子が、基体に固定化することで安

定化すると考えられる。一方、溶液中では、前記現象による微粒子の凝集と成長も進行するものと考えられる。したがって、固定化は、安定化剤や用いる溶媒にも影響されるものと考えられる。

【0011】

【実施例】実施例1 金微粒子の固定

A. 金コロイドの作製。

塩化金酸を水素化ホウ素ナトリウムで還元するレフ(Leff)らの方法(J. Phys. Chem., 99, 7036 (1995))により金コロイド溶液を得た。透過電子顕微鏡(TEM)で測定した結果、金微粒子の平均粒径は3～4nmであった。B. 光固定化方法 前記作製した金コロイドをシクロヘキサンに溶解してコロイド溶液(M.C.S)とした。この溶液3mlを蛍光測定用石英セル(4×1×4cm)(SE)に入れ、ガラス基板(B.P)(2×2×0.02cm)を溶液中に浸し、20℃の温度の下で、パルスレーザー光(Nd:YAGレーザー、波長1064nm、パルス幅5-7ns、パルスエネルギー260mJ、くり返し数10Hz)を照射した。10分程度でガラス表面への固定化が確認できるようになった。20-30分ではほぼ一定に達し、それ以上照射すると脱着が認められるようになった。ガラス基板を取り出し、レーザー光照射部のみに金微粒子の付着(M.P.L)が確認された。石英セルについても、レーザー光照射部のみに金微粒子の付着が確認された。ガラス基板の吸収スペクトルを測定すると(図2)、金微粒子に特徴的なプラズモンバンドが540nm付近に観測された。また、前記金微粒子はガラス基板上に均一に配列されて、荒くされた表面が観察された。ガラス基板をトルエン、硝酸中に浸漬したが、金微粒子の脱離はみとめられなかった。また超音波照射によっても脱離は明確には認められなかった。すなわち、金微粒子はガラス基板上に、機械力により脱離しない付着力によって固定されていることが確認された。

【0012】実施例2

基板をフッ化カルシウム板に代えただけで、実施例1の操作を繰り返した。フッ化カルシウム板(直径1.8cm、厚さ0.1cm)でも同様の結果が得られた。

【0013】実施例3

基板をテフロンメンブレンフィルターに代えただけで、実施例1の操作を繰り返した。テフロンメンブレンフィルター(ミリポア社デュラポアVVLP、孔径100nm)でも、照射したレーザー光の形状に金粒子が固定された。吸収スペクトル測定から固定された粒子はコロイド的に分散した金の微粒子(平均粒径約10nm)であることが明らかになった。

【0014】実施例4

照射するレーザー光の波長を変えて実施例1の操作を繰り返した。Nd-YAGレーザーの2倍波(532nm、38mJ/パルス(pulse))のレーザー光を用いて、ガラス基板上に金微粒子を固定できることが明らかになった。

【0015】実施例5

照射するレーザー光の波長を変えて実施例1の操作を繰り返した。Nd-YAGレーザーの3倍波〔355nm、20mJ/パルス (pulse)〕のレーザー光を用いて、ガラス基板上に金微粒子を固定できることが明らかになった。

【0016】金属の表面を荒くした基板では、吸着した物質のラマン散乱強度が非常に増大することが知られている。この現象は表面増強ラマン (Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) といわれる。これまではこのような表面として、表面をエッチングした金や銀の基板や、金属が島状に付着するように非常に薄く真空蒸着した基板が用いられてきた。しかし、一方で金属微粒子を2次元的に配列した基板はSERSセンサー基板としても有効であるということが明らかにされている。従来、金微粒子を基板表面に並べるためには交互吸着法やLB法がもちいられているが、いずれの手法でも大量の有機物が金粒子近傍に存在しているし、基板表面を予め修飾剤で処理しておく必要がある。本手法で作成した金属固定基板では微粒子は有機化合物に一層囲まれているだけであり、さらにその有機分子は硝酸処理によって金表面からはぎ取ることが可能である。得られる清浄な表面を持つ金属微粒子固定基板はSERSセンサー基板とし

て従来に無い感受性、選択制を持たせることが可能だと考えられる。

【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の金属微粒子の固定化方法は、基板材料に限定されずに適用できること、レーザー手段として、本発明による金属微粒子の固定化用のものと、熱融着作用のものとを組み合わせる用いることなどによって、前記SERSセンサー基板の製造、多孔質電極の製造といったものへの適用が考えられる点で優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の金属微粒子コロイドから基板表面への金属微粒子の析出・固定方法の原理的説明(a)、

(b)は(a)のA-A'面図

【図2】 固定された金属微粒子 (M. P. L) の走査電子顕微鏡写真 (SEM像)

【図3】 金微粒子のプラズモンバンドの測定

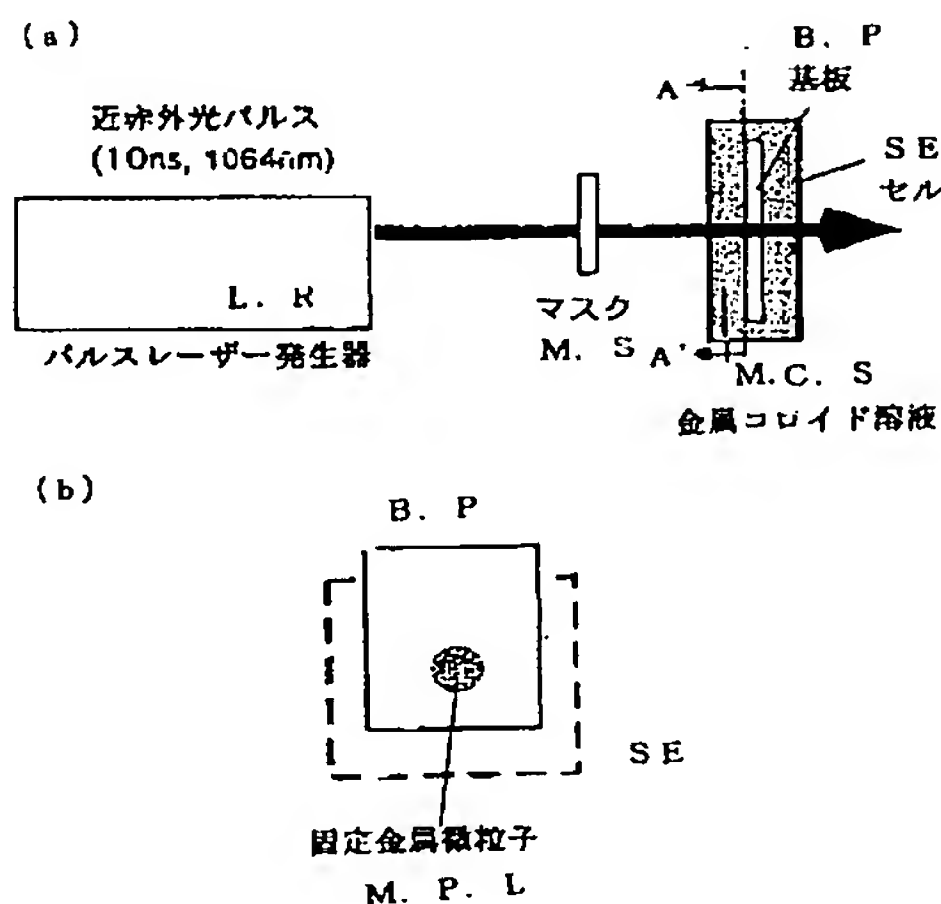
【符号の説明】

L. R パルスレーザー発生器 M. S マスク

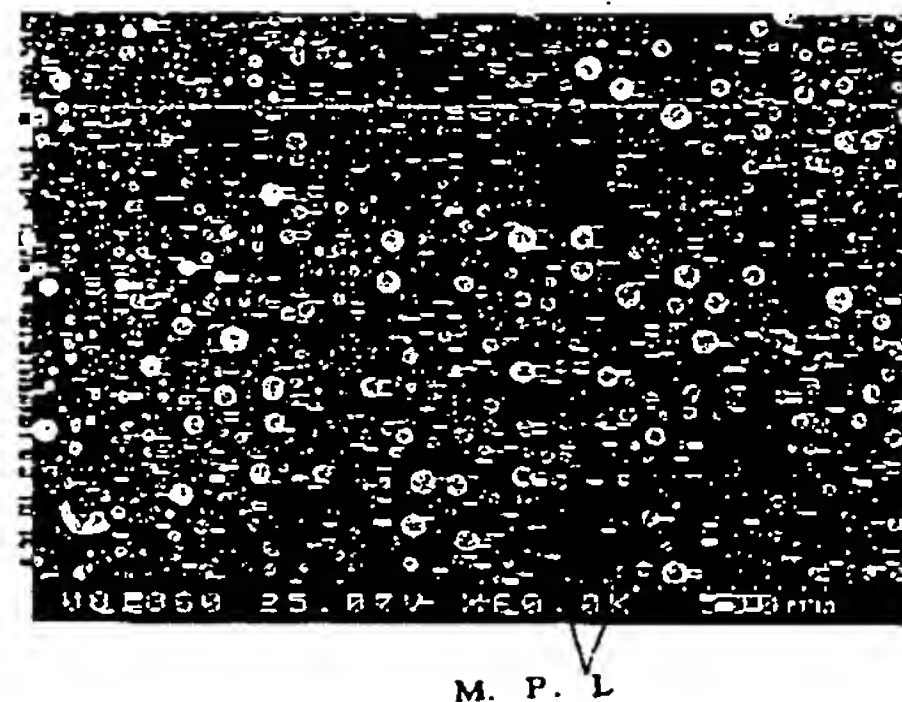
M. C. S 金属コロイド溶液 B. P 基板 SE セル

M. P. L 固定金属微粒子

【図1】

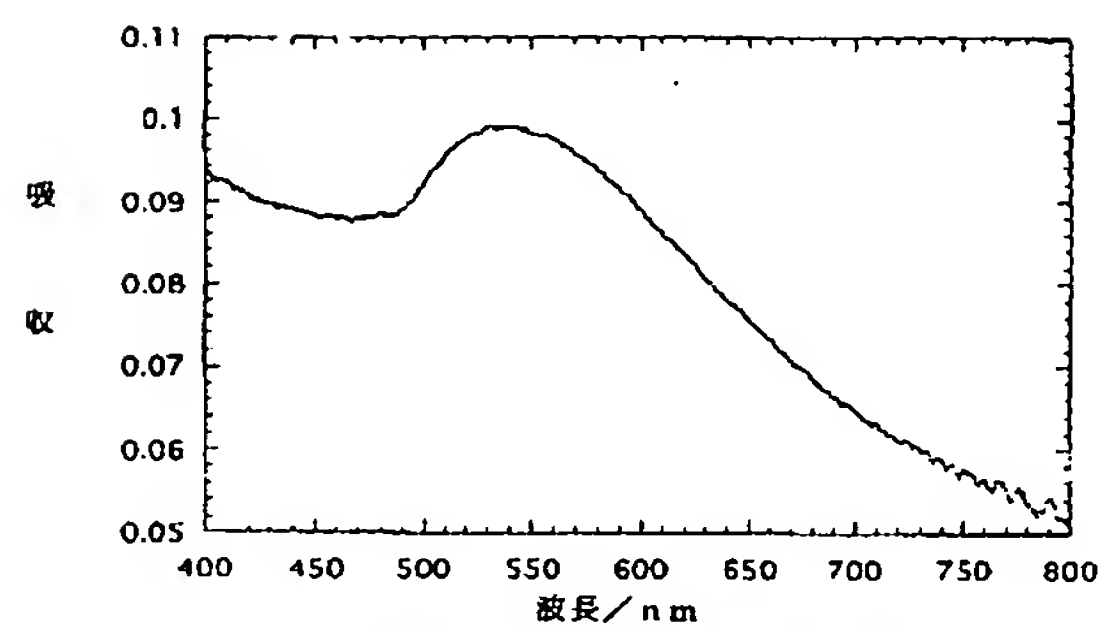


【図2】





【図3】



レーザー照射によりガラス表面上に付着した  
金コロイドの吸収スペクトル

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01M 4/00

識別記号

F I

H01M 4/00

(参考)

Fターム(参考) 2G043 AA06 BA01 CA03 CA06 DA02  
GA07 GB21 KA01 KA02 KA03  
KA08 KA09  
4G059 AA01 AC30 DA02 DB04  
4G075 AA27 AA30 AA62 BB05 BB08  
BD16 CA36 FC04  
5H050 AA01 BA08 DA09 EA22 EA23  
FA17 FA18 GA00 GA13 GA21  
HA05 HA19

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-149774

(43)Date of publication of application : 05.06.2001

(51)Int.Cl. B01J 19/12  
C03C 17/10  
C03C 21/00  
G01N 21/65  
H01M 4/00

(21)Application number : 11-342146

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 01.12.1999

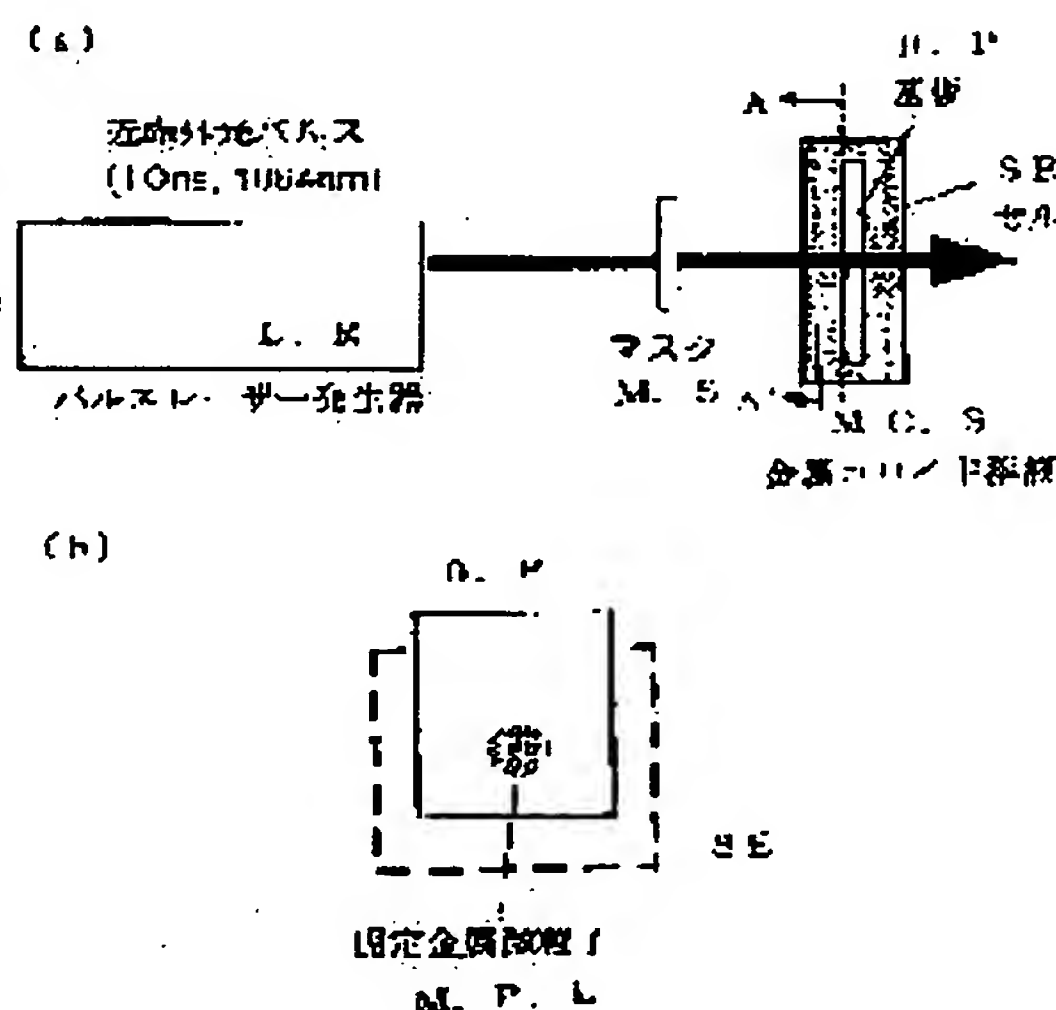
(72)Inventor : YAMADA ATSUSHI  
NIITOME YASURO  
HORI AYAKO

## (54) LIGHT IMMOBILIZING METHOD FOR METALLIC FINE PARTICLES

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of sticking metallic particles on a substrate, which is free from the problem on health due to a solvent and the inconvenience for a specific pretreatment on the surface of the substrate.

**SOLUTION:** The metallic particles are immobilized on the surface of a material to be coated by dipping the material to be coated in a colloidal solution of the metallic particles and irradiating it with laser beam exciting the metallic particles in ultraviolet or near infrared wave region.



## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] How to fix a metal particle to this coating-ed ingredient front face by irradiating the laser light of a near-infrared region on the front face of said solution and a coating-ed ingredient from the ultraviolet area which is immersed in a coating-ed ingredient into the colloidal solution of a metal particle, and excites said metal particle.

[Claim 2] The colloidal solution of a metal particle is the approach of fixing to a coating-ed ingredient front face the metal particle according to claim 1 characterized by combining with less than 100nm metal particle front face 1nm or more the colloid stabilizing agent which is an organic compound, and distributing in an organic solvent.

[Claim 3] How to fix to a coating-ed ingredient front face the metal particle according to claim 1 or 2 characterized by being 5ns – 10ns of pulse width, and pulse energy being 20mJ–400mJ.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is immersed in the colloidal solution of the metal particle which embellished the metal particle front face with the organic compound in a coating-ed ingredient, and relates to the approach of fixing a metal particle to this coating-ed ingredient front face by irradiating the laser light which excites a metal particle.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a coating-ed ingredient, for example, the conventional approach which forms a golden particle in the front face of a substrate 1. How to carry out the cast of the colloidal solution which made the organic solvent distribute a golden particle, and to dry it, 2. How to make a golden particle adsorb by the electrostatic interaction on the poly cation and cationic molecular film which were made to stick to a glass front face etc., Furthermore, although there is a method of embellishing 3. substrate front face with a thiol derivative (processing), and making a golden particle fix using spontaneous bonding between golden-sulfur etc. It is the need of there being a problem to the health by the volatilizing solvent in 1., and processing the substrate front face by the qualification agent beforehand in it is difficult to make the configuration of arbitration fixed further and being 2. and 3. 4. Moreover, although the approach of accumulating a golden particle on an electrode with an electrophoresis method is also recently developed using the golden particle being charged in negative, a substrate is limited to conductivity.

[0003] Moreover, it is known that dozens of nm – several nm noble-metals particles, for example, a golden particle, such as Au, Ag, and Pt, will absorb the laser light of an ultraviolet area – near-infrared region, consequently both the phenomena of fission (distribution) of condensation of a particle and a particle will appear.

[0004] By the way, the surface treatment by the metal is used also for manufacture of various functional members. For example, the Teflon porous electrode is obtained by processing the Teflon porosity film with a metallic material, and the surface enhancement Raman (Surface Enhanced Raman Spectroscopy:SERS) sensor substrate is obtained by carrying out vacuum deposition of the metal to island shape thinly on a substrate front face. Therefore, it is recognized that development of the new surface treatment technique by the metal is important also in respect of development of a member with a new function.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the fixing approach of a metal particle without un-arranging [ of using the problem to health, and special processing as a substrate front face beforehand ] in the fixing approach of said conventional metal particle, and is to offer the fixing approach of a metal particle that a member with still newer functionality is obtained. The place wholeheartedly examined based on the idea whether the phenomenon when irradiating laser is inapplicable to the colloidal solution of said metal particle although said technical problem is solved, In the condition of having been immersed, the ingredient by the metal which should be carried out surface treatment to the colloidal solution of a metal particle By irradiating the laser light of an ultraviolet area – near-infrared region on the front face of said colloidal solution and said ingredient which should be processed, it discovers that a metal particle is fixable to the front face of said ingredient which should be processed, and said technical problem is solved. Furthermore, said phenomenon could be applied without being limited to the ingredient which constitutes a substrate, and it was discovered as a transparence substrate not only glass but that it can apply to a substrate non-conductive [, such as a fluorine system high polymer film, ] and inactive.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention dips a coating-ed ingredient into the colloidal solution of a metal particle. It is the approach of fixing a metal particle to this coating-ed ingredient front face by irradiating the laser light which excites said metal particle on the front face of said solution and a coating-ed ingredient. The colloidal solution of a metal particle



combines with less than 100nm metal particle front face 1nm or more preferably the colloid stabilizing agent which is an organic compound. It is the approach of fixing to a coating-ed ingredient front face said metal particle characterized by distributing in an organic solvent. Still more preferably Laser light is in an ultraviolet area – near-infrared region, and it is pulse width. It is the approach of fixing to a coating-ed ingredient front face said metal particle characterized by being 5ns – 10ns, and pulse energies being 20mJ–400mJ[20mJ – 400mJ / pulse (pulse)]. This invention solved said technical problem by discovering that there are a deposit and fixing phenomenon of the metal particle on said front face of a base by laser light exposure from the colloidal solution which combined with the metal particle front face the colloid stabilizing agent which is an organic compound. Moreover, the size of the metal particle which did in this way and fixed is about 10nm (being 30nm or less in general) in average, and it is expected that the functionality as a resonance Raman sensor is improved.

[0007]

[The mode of operation of this invention] This invention is explained more to a detail.

A. Stabilize a 50nm – 5nm metal particle front face preferably with the colloidal solution of the metal particle used by this invention with the stabilizing agent with a particle size of 1nm – 100nm separated from said metal particle front face by laser light exposure. What the plasmon excitation as a metal which constitutes such an ingredient, such as Ag, Au, and Cu, tends to start can be mentioned as a desirable ingredient. Thiol compounds, such as for example, a dodecane thiol which is the sulfur atom content organic compound solubilized to an organic solvent as a stabilizing agent, fatty acids, such as oleic acid, etc. can be mentioned.

B. As a solvent to distribute, hydrocarbons, such as aromatic series, such as alicyclic [, such as aliphatic series, such as a hexane and a cyclohexane, ], benzene, and toluene, can be mentioned.

[0008] C. Metal particle fixed phenomenon on the front face of a substrate of laser light and metal particle colloid. Being able to use the laser light of an ultraviolet area – near-infrared region for immobilization on the substrate front face of said metal particle, especially use of pulse laser light is an efficient approach. As a pulse laser light, the fundamental wave (1064nm) of Nd:YAG laser, 2 double wave (532nm), a 3 time wave (355nm), 5ns – 10ns of width of face, and the thing of pulse energy 20mJ–400mJ are useful to immobilization of the metal particle from the metal particle colloid by laser light to a substrate front face.

[0009] D. Explain theoretically the deposit / fixed approach of the metal particle from the metal particle colloid of this invention to a substrate front face to drawing 1 . The pulse laser from a pulse laser generating means (L. R) is specifically irradiated through a mask (M. S) by a coating-ed substrate and the metal colloidal solution immersed in the glass substrate (B. P). A metal particle (M. P.L) is fixed to said irradiated substrate front face. The process of immobilization of said metal particle can be carried out also by operating laser light according to a desired drawing graphic form through a mask. Drawing 2 is the scanning electron microscope photograph (SEM image) of the golden particle (M. P.L) fixed corresponding to the mask. A round white thing is gold colloid deposited and fixed. It is guessed that the difference in particle size is a thing also depending on the particle size distribution of the golden particle before a laser light exposure. Drawing 3 is \*\*\*\*\* which is the absorption spectrum of the gold colloid adhering to the glass front face by laser radiation and by which the plasmon band of a golden particle is observed near 540nm. E. As a pulse laser generating means, Nd:YAG laser (the wavelength of 1064nm, 532nm, 355nm), other titanium:sapphire laser, an excimer laser, etc. can be used.

[0010] The phenomenon of a deposit and immobilization of the metal particle from said metal colloid is a phenomenon accompanying the photon absorption of metal colloid. It is known that the golden particle which absorbed the photon by the exposure of pulse laser light will cause a rapid temperature rise. Some stabilizing agents (protective agent) which have adhered to the particle front face as a stabilizing agent in that case separate with light, and it is thought that distributed stability is lost. Consequently, the destabilized particle which exists near the base is considered to stabilize by fixing in a base. On the other hand, in a solution, it is thought that the condensation and growth of a particle by said phenomenon also advance. Therefore, immobilization is considered to be influenced by a stabilizing agent and the solvent to be used.

[0011]

[Example] Example 1 Production of the fixed A. gold colloid of a golden particle.

The gold colloid solution was obtained by the approach (J. 99 Phys.Chem., 7036 (1995)) of the reflex (Leff) which return chlorauric acid with a sodium borohydride. As a result of measuring with a transmission electron microscope (TEM), the mean particle diameter of a golden particle was 3–4nm. B. The optical fixed approach Said produced gold colloid was dissolved in cyclo at KISAN, and it considered as the colloidal solution (M. C.S). This solution 3mL was put into the quartz cell (4x1x4cm) for fluorometry (SE), the glass substrate (B. P) (2x2x0.02cm) was dipped into the solution, and pulse laser light (Nd: an YAG laser, the wavelength of 1064nm, pulse width 5–7ns, pulse energy 260mJ, the number of repetitions 10Hz) was irradiated under 20–degree C temperature. The immobilization to a glass front face can be checked now in about 10 minutes. desorption came to be accepted, when about 1 law was reached and it irradiated more than it in 20 to 30 minutes. The glass substrate was taken out and adhesion (M. P.L) of a golden particle was checked by only the laser light exposure section. Adhesion of a golden particle was checked by only the laser light exposure section also about the quartz cell. Measurement of the absorption spectrum of a glass substrate observed the plasmon band characteristic of a golden particle near 540nm ( drawing 2 ). Moreover, said golden particle was arranged by homogeneity on the glass substrate, and the front face made rude was observed. although the glass substrate was immersed into toluene and a nitric acid, the desorption of a golden particle saw and was not stopped. Moreover, desorption was not clearly accepted by ultrasonic irradiation, either. That is, it was checked that the golden particle is being fixed on a glass substrate by the adhesion force from which it is not desorbed by mechanical power.

[0012] Actuation of an example 1 was repeated only by replacing example 2 substrate with a calcium–fluoride plate. The same result was obtained also with the calcium–fluoride plate (0.1cm in the diameter of 1.8cm, thickness).

[0013] Actuation of an example 1 was repeated only by replacing example 3 substrate with a Teflon membrane filter. The gold grain was fixed to the configuration of the laser light which also irradiated the Teflon membrane filter (Millipore Corp. DEYURAPOA VVLP, 100nm of apertures). It became clear that the particle fixed from absorption spectrum measurement is a particle (mean particle diameter of about 10nm) of the gold distributed in colloid.

[0014] The wavelength of laser light irradiated example 4 was changed, and actuation of an example 1 was repeated. It became clear using the laser light of 2 double wave [532nm, and 38mJ / pulse (pulse)] of Nd–YAG laser that a golden particle is fixable on a glass substrate.

[0015] The wavelength of laser light irradiated example 5 was changed, and actuation of an example 1 was repeated. It became clear that a golden particle is fixable on a glass substrate using the laser light of a 3 time wave [355nm, and 20mJ / pulse (pulse)] of Nd–YAG laser.

[0016] It is known for the substrate which made the metaled front face rude that the Raman–scattering reinforcement of the matter to which it stuck will increase very much. This phenomenon is called surface enhancement Raman (Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS). As such a front face, the gold which etched the front face, the silver substrate, and the substrate which carried out vacuum \*\*\*\* very thinly so that a metal might adhere to island shape have been used until now. However, it is clarified that the substrate which arranged the metal particle two–dimensional by one side is the most effective as a SERS sensor substrate. in order to arrange a golden particle in a substrate front face conventionally -- a mutual adsorption process and LB -- although law has and is, a lot of organic substance exists near the gold grain by any technique -- it is necessary to carry out and to process a substrate front face by the qualification agent beforehand In the metal fixed substrate created by this technique, the particle is only further surrounded by the organic compound, and the organic molecule can still be stripped off from a golden front face by nitric–acid processing. It is thought that the metal particle fixed substrate with the clean surface acquired can give the susceptibility which is not in the former as a SERS sensor substrate, and a selection system.

[0017]

[Effect of the Invention] as state above , the effectiveness excellent in the point which can consider application to things , such as manufacture of said SERS sensor substrate and manufacture of a porous electrode , be bring about by use the fixed approach of the metal

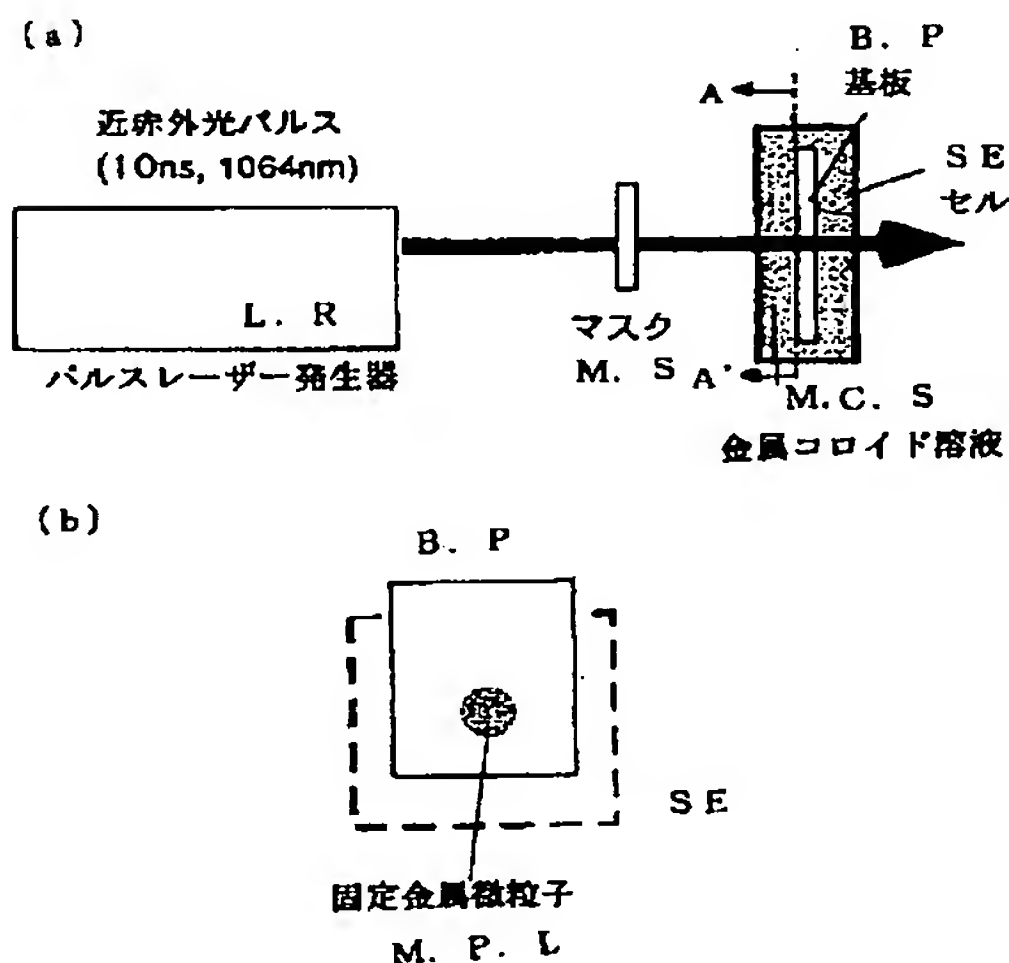
particle of this invention as that it can apply without be limit to a substrate ingredient , and a laser means combining the thing for immobilization of the metal particle by this invention , and the thing of a thermal melting arrival operation etc.

## 【0015】実施例5

照射するレーザー光の波長を変えて実施例1の操作を繰り返した。Nd-YAGレーザーの3倍波〔355nm、20mJ/パルス (pulse)〕のレーザー光を用いて、ガラス基板上に金微粒子を固定できることが明らかになった。

【0016】金属の表面を荒くした基板では、吸着した物質のラマン散乱強度が非常に増大することが知られている。この現象は表面増強ラマン (Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) といわれる。これまではこのような表面として、表面をエッチングした金や銀の基板や、金属が島状に付着するように非常に薄く真空蒸着した基板が用いられてきた。しかし、一方で金属微粒子を2次元的に配列した基板はSERSセンサー基板としてももっとも有効であるということが明らかにされている。従来、金微粒子を基板表面に並べるためには交互吸着法やLB法がもちいられているが、いずれの手法でも大量の有機物が金粒子近傍に存在しているし、基板表面を予め修飾剤で処理しておく必要がある。本手法で作成した金属固定基板では微粒子は有機化合物に一層囲まれているだけであり、さらにその有機分子は硝酸処理によって金表面からはぎ取ることが可能である。得られる清浄な表面を持つ金属微粒子固定基板はSERSセンサー基板とし

【図1】



て従来に無い感受性、選択制を持たせることが可能だと考えられる。

## 【0017】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の金属微粒子の固定化方法は、基板材料に限定されずに適用できること、レーザー手段として、本発明による金属微粒子の固定化用のものと、熱融着作用のものとを組み合わせるなどによって、前記SERSセンサー基板の製造、多孔質電極の製造といったものへの適用が考えられる点で優れた効果がもたらされる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の金属微粒子コロイドから基板表面への金属微粒子の析出・固定方法の原理的説明(a)、(b)は(a)のA-A'面図

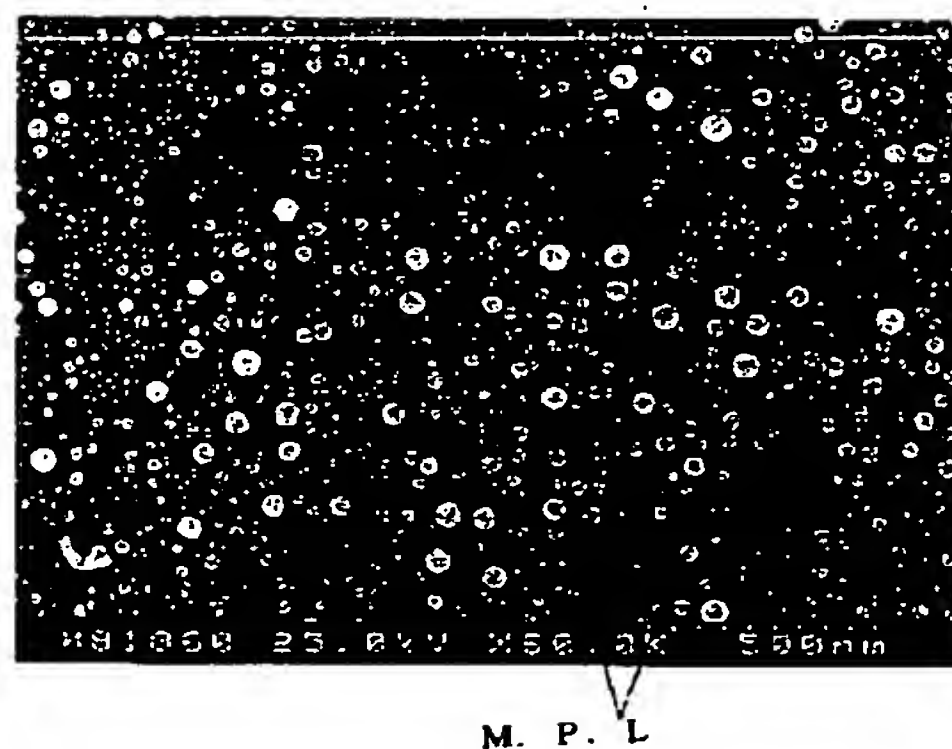
【図2】 固定された金属微粒子 (M. P. L) の走査電子顕微鏡写真 (SEM像)

【図3】 金微粒子のプラズモンバンドの測定

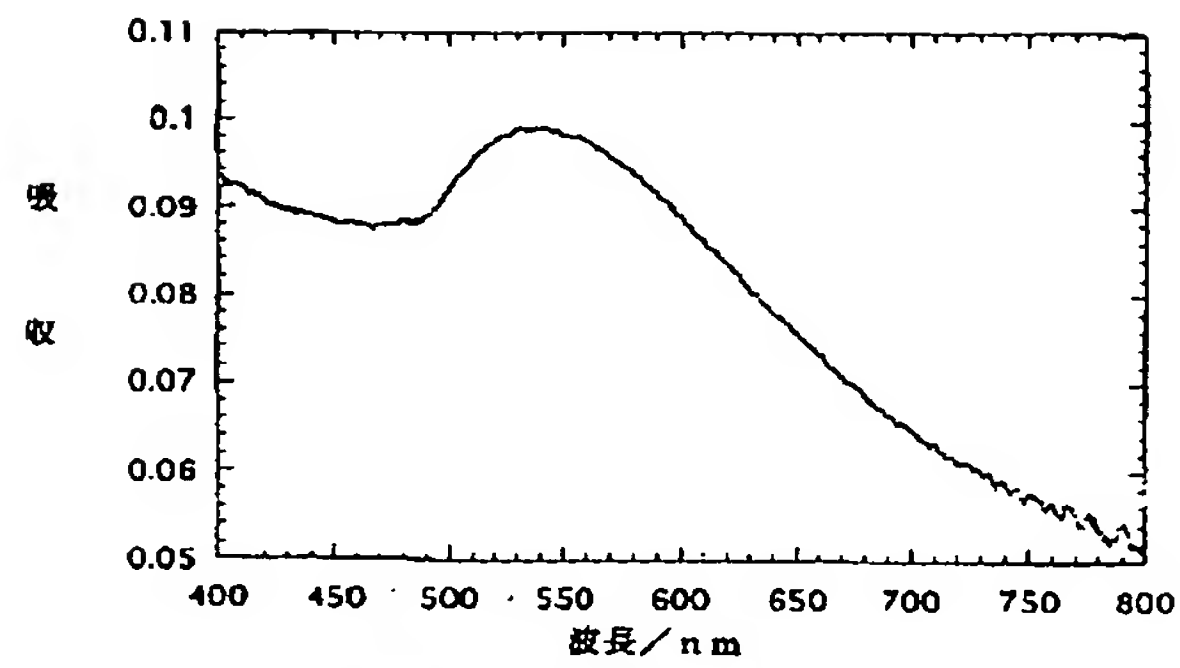
## 【符号の説明】

L. R パルスレーザー発生器 M. S マスク  
M. C. S 金属コロイド溶液 B. P 基板 SE セル  
M. P. L 固定金属微粒子

【図2】



【図3】



レーザー照射によりガラス表面上に付着した  
金コロイドの吸収スペクトル

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 4/00

識別記号

F I

H01M 4/00

テームコード(参考)

F ターム(参考) 2G043 AA06 BA01 CA03 CA06 DA02  
GA07 GB21 KA01 KA02 KA03  
KA08 KA09  
4G059 AA01 AC30 DA02 DB04  
4G075 AA27 AA30 AA62 BB05 BB08  
BD16 CA36 FC04  
5H050 AA01 BA08 DA09 EA22 EA23  
FA17 FA18 GA00 GA13 GA21  
HA05 HA19